

Preparation and Thermal Reaction of Chromium
(?) and Cobalt(?) Complexes Containing
Aminopolycarboxylic Acids (アミノポリカルボン
酸をふくむクロム(?)およびコバルト(?)錯体の合成
と熱化学反応)

著者	上原 章
号	374
発行年	1972
URL	http://hdl.handle.net/10097/23754

論文内容要旨

第1章 緒言

アミノポリカルボン酸の金属錯体に関しては、すでに、多岐の分野にわたり多くの優れた研究がなされている。しかし、熱化学反応的観点から追究した研究はいまだに数少ない。一方、錯体の熱化学反応に関する研究は1910~1920年代に始まり現在に至るまでアンミン系の錯体を中心におこなわれてきた。初期の研究は単純な熱分解過程の観察にとどまっていたが、測定機器の目覚しい発達と共に、近年、熱化学反応の機構および反応に影響をおよぼす因子などが、逐次、解明されてくるようになってきた。

一般に、クロム(Ⅲ)およびコバルト(Ⅲ)錯体の性質は互いに類似しているといわれている。しかし、過去のいくつかの研究が示しているように両者の間にはかなりの差異がみられる。

このような状況下において、本研究は ①イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸およびエチレンジアミン四酢酸の類似化合物を系統的に合成し、②これらの配位子をふくむクロム(Ⅲ)およびコバルト(Ⅲ)錯体を系統的に合成し、③得られた錯体の2,3の物理的あるいは化学的性質を調べ、④熱化学的に興味ある thermal-olation および thermal-anation を系統的に追究することを主な目的とした。

第2章 配位子の合成

本研究に用いた配位子はイミノ二酢酸 (IDA, idaH_2)、ニトリロ三酢酸 (NTA, ntaH_3)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA, edtaH_4) およびこれらの類似化合物である。IDA の類似化合物としては、メチルイミノ二酢酸 (MDA, mdaH_2) およびエチルイミノ二酢酸 (EDA, edaH_2) を合成した。NTA の類似化合物としては3種の型のを合成した。第1の型は金属イオンに対し (5, 5, 5) 員環を形成することができるものであり、他の2種は、それぞれ、(5, 5, 6) および (5, 5, 7) 員環を形成できるものである。EDTA 類似化合物としてはプロピレンジアミン四酢酸 (PDTA, pdtaH_4) およびトリメチレンジアミン四酢酸 (TRDTA, trdtaH_4) をとりあげ、このほかジエチレントリアミン酢酸 (DTMA, dtmaH) についても検討した。なお、NTA 類似化合物を中心に、この研究により新しく合成された配位子は10個である。

合成方法の概要は該当するアミンあるいはアミノ酸と所定量のモノクロロ酢酸とをアルカリ存在下で直接反応させ、その後、等電点で遊離の酸として結晶させることを特徴とし、多くの場合、従来の方法例えばエステル化法に比べ比較的短時間で所定の目的物をうるることができる。

第3章 クロム(Ⅲ)錯体の合成

第4章 コバルト(Ⅲ)錯体の合成

第3章および第4章では、それぞれ、クロム(Ⅲ)およびコバルト(Ⅲ)錯体の合成方法について述べる。合成は (1) NTA 類似化合物の両金属イオンに対する配位の挙動を調べ、(2) 両金属錯体の性質の差異を検討し、(3) 系統的に thermal-olation および thermal-

anationを研究するのに適したモデルを得ることに主眼をおいておこなった。本研究で合成し、検討した錯体はクロム(Ⅲ)錯体45個およびコバルト(Ⅲ)錯体62個で、このうちクロム錯体については41個、コバルト錯体については59個が新化合物である。これらの錯体は表「錯体の分類」に示してあるように10種の型に分類される。表において、 $n-o_2$ 、 $n-o_3$ および n_2-o_4 は、それぞれ、IDA、NTAおよびEDTA類似化合物のイオンの形を意味し、 n_3-o 、 $n-o$ はgly-enあるいはdtmaおよび α -アミノ酸イオンを意味する。

表 錯体の分類

錯体の型	一般式
1.ビス型陰イオン錯体	$[Cr \text{ or } Co (n-o_2)_2]^-$, $[Cr \text{ or } Co (n-o_3)_2]^{3-}$, $[Cr \text{ or } Co (Hn-o_3)_2]^-$
2.ヒドロキシアコ型陰イオン錯体	$[Cr \text{ or } Co (OH) (n-o_3) (H_2O)]^-$
3.ドロキシジアコ型陰イオン錯体	$[Cr (OH) (n-o_3) (H_2O)_2]^-$
4.ジアコ型およびヒドロキシジアコ型非電解質錯体	$[Cr (n-o_3) (H_2O)_2]$, $[Cr \text{ or } Co (OH) (Hn-o_3) (H_2O)_2]$
5.配位子混合錯体	$[Cr (n-o_3) (a)_2]^n$, $[Cr \text{ or } Co (n-o_3) (a-a)^*]^n$
6.ジオール型陰イオン錯体	$[(n-o_3) Co (OH)_2 Co (n-o_3)]^{2-}$
7.ヒドロキリアコ型陽イオン錯体	$[Co (OH) (n_3-o) (H_2O)]^+$
8.ヒドロキリアコ型複錯体	$[Co (OH) (n_3-o) (H_2O)][Cr \text{ or } Co (OH) (n-o_3) (H_2O)]$
9.ヒドロキシアコ型非電解質錯体	$[Co (OH) (n-o)_2 (H_2O)]$
10.アコ型非電解質錯体	$[Cr (Hn_2-o_4) (H_2O)]$

* a:一座配位子, a-a:二座配位子

** n: 0, 1または2

第5章 錯体の性質と構造

この章では、第3章および第4章で報告した錯体の2.3の物理的あるいは化学的性質および構造について表の分類に従ってのべる。錯体の組成および構造は元素分析、IRスペクトル、UVスペクトル、分子伝導度、水酸化鉄ゾルによる凝析価、磁化率および熱分析などの結果をもとにして決定した。なお、クロム(Ⅲ)錯体とコバルト(Ⅲ)錯体の性質については、随所に互いに対比しつつのべてある。さらに、NTA類似化合物の両金属イオンに対する配位の挙動についてもこの章でのべる。

第6章 錯体の熱化学反応

本研究では、錯体の熱化学反応のうち、とくに thermal-olation および thermal-anation について詳しく検討した。

ヒドロキシアコ型錯体の Thermal-Olation

ヒドロキシアコ型錯体の thermal-olation については、次の4種の型の錯体をモデルにし、デリバトグラフを用いて検討した。

1. 陽イオン型錯体 ($[\text{Co}(\text{OH})(n_3-\text{o})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}$)
2. 陰イオン型錯体 ($[\text{K}[\text{Co}(\text{OH})(n-\text{o}_3)(\text{H}_2\text{O})]]$)
3. 複錯体 ($[\text{Co}(\text{OH})(n_3-\text{o})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr or Co}(\text{OH})(n-\text{o}_3)(\text{H}_2\text{O})]$)
4. 非電解質型錯体 ($[\text{Co}(\text{OH})(n-\text{o})_2(\text{H}_2\text{O})]$)

陽イオン型錯体の場合、吸熱反応 ($\Delta H > 0$) で陰イオン (X^-) が大きくなると olation はおこりにくくなる傾向がみられた。一方、陰イオン型錯体の場合は、発熱反応 ($\Delta H < 0$) で、 $n-\text{o}_3$ 配位子の構造が複雑になるにつれ olation はおこり易くなる傾向がある。複錯体のエンタルピー変化は近似的に $\Delta H_d = \Delta H_c + \Delta H_a$ であらわされる。この式において ΔH_d , ΔH_c および ΔH_a はそれぞれ、複錯体、陽イオン型錯体および陰イオン型錯体のエンタルピー変化を示す。中心金属がコバルト(Ⅲ)とコバルト(Ⅲ)との組合せからなる複錯体の場合、 $n-\text{o}_3$ 配位子の構造が複雑になるにつれおこり易くなる傾向があるのに対し、コバルト(Ⅲ)とクロム(Ⅲ)との組合せからなる複錯体の場合は、 $n-\text{o}_3$ 配位子の構造が複雑になるにつれおこり難くなる傾向がみられた。非電解質型の場合は、吸熱反応で $n-\text{o}$ 配位子が gly の場合よりも ala のときのほうがおこり易い。

EDTA類似化合物をふくむアコ型およびNPDAをふくむヒドロキシアコ型非電解質錯体の Thermal-Anation

EDTAは水溶液中において、 Co^{3+} , Cr^{3+} あるいは Rh^{3+} に対し、pHの低いときは5座配位子として作用し、pHが高くなると6座配位子として作用することはよく知られている。本研究では、この変化が固体状態でどのように進行するかを追究することを目的とした。反応過程の追跡には、デリバトグラフおよび赤外分光器を用いた。使用したモデル錯体は $[\text{Cr}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cr}(\text{Hpdta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{Htrdta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{OH})-(\text{Hnpda})(\text{H}_2\text{O})_2]$ および $[\text{Co}(\text{OH})(\text{Hnpda})(\text{H}_2\text{O})_2]$ である。 $[\text{Cr}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]$

の場合、 280°C 近傍で配位水を失うと同時に EDTA は 5 座から 6 座配位へと変化した。一方、 $[\text{Cr}(\text{Hpdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Cr}(\text{Htrdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の場合は、 100°C 以下で thermal-anation をおこなうのであるが、EDTA 錯体と違って、重量変化は伴わずに配位水は配位圏から外圏へおしだされる。 $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{Hnpda})(\text{H}_2\text{O})_2]$ および $[\text{Co}(\text{OH})(\text{Hnpda})(\text{H}_2\text{O})_2]$ については、配位している OH^- と Hnpda 内の配位していないカルボン酸の H^+ とから H_2O として水が離脱し、同時に NPDA は 3 座配位から 4 座配位へと変化する。

論文審査結果の要旨

アミノポリカルボン酸の金属錯体に関しては、既に、多くの分野において数多くの優れた研究が行なわれているが、熱化学反応の観点から行なわれた研究は1910年代の古典的研究を除いては数少ない。それには幾つかの原因があるがその一つは金属錯体の結合様式の複雑性に由来する反応の多様性のために、測定およびその解析が困難なことであろう。論文申請者上原章はこの困難な問題に挑戦し、諸種のアミノポリカルボン酸を配位子とするクロム(Ⅲ)およびコバルト(Ⅲ)錯体を系統的に数多く合成して、thermal-olationおよびthermal-anationの観点からそれら錯体の熱化学反応を詳細に究明した。その成果は特筆すべきものである。

第1章の緒言につづいて、第2章では本研究に用いた配位子の合成を記載している。金属錯体を形成した場合、金属に対し(5.5.5)員環、(5.5.6)員環、および(5.5.7)員環を形成するような配位子を数多く系統的に合成し、またそのなかに10ケの新化合物が含まれている点は共に注目すべきである。

第3章では、クロム(Ⅲ)錯体の合成を、第4章ではコバルト(Ⅲ)錯体の合成を述べている。ここでも、thermal-olationおよびthermal-anationを研究するに適したモデルを得るという立場から合成を行ない、クロム(Ⅲ)錯体45ケ、コバルト(Ⅲ)錯体62ケを合成したが、そのうち41ケのクロム(Ⅲ)錯体および59ケのコバルト(Ⅲ)錯体为新化合物である。金属錯体の合成の場合、新化合物の合成は容易でないといわれている。特定の立場から化合物を選び、なお100ケの新化合物を合成したことは敬服に値する。

第5章には第3章および第4章で報告したクロム(Ⅲ)錯体およびコバルト(Ⅲ)錯体の物理的、化学的性質ならびに構造に対する知見が述べられている。ほとんどが、従来未知の新化合物であるため、これらの性質、構造の解明は重要である。元素分析、IRスペクトル、UVスペクトル、分子電導度、水酸化ゾルに対する凝析価、磁化率、熱分析などが組成、構造の決定あるいは推定に用いられているが、申請者の方法論に対する造詣の深さを示すものであろう。

錯体の熱化学反応の研究の成果等が第6章に記載されている。ヒドロキシアコ型錯体 thermal-olationについては、錯体を陽イオン型錯体、陰イオン型錯体、複錯体、非電解質型錯体に分けて検討し、陽イオン型錯体の場合は吸熱反応で陰イオンが大きくなるとolationがおこりにくいが、陰イオン型錯体の場合は発熱反応で配位子の構造とolationの難易とに関係があることなど、数多くの重要な事実を見出している。他方、EDTA類似化合物を含むアコ型錯体およびNPDAを含むヒドロキシアコ型錯体の thermal-anationについては、従来考慮されなかった結晶水の役割をも考慮して配位子の種類と熱分解の様式の間関係を明らかにした点注目すべきである。

以上述べたように、上原章の論文は、従来知られていない配位子の合成、また、それらを含む多くの配位子を用いての100ケに及ぶ新しい金属錯体の合成、さらにそれらの金属錯体の性質の解明と熱化学反応についての数多くの優れた知見を含むものであり、無機化学、錯塩化学の分野に大きく貢献するものである。

審査担当 者など出席のもとに，申請者上原 章に論文内容を発表させた後，質問に答えさせ，その結果を併せて上原章の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。